

?S PN=JP 10046168  
S2 1 PN=JP 10046168  
?T /5

2/5/1  
DIALOG(R)File 352:Derwent WPI  
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

011772683

WPI Acc No: 1998-189593/199817

XRAM Acc No: C98-060554

XRPX Acc No: N98-150768

Lubricating oil composition for refrigerator - contains carbon dioxide  
and hydrocarbon base oil containing specified amount of non-aromatic  
unsaturated compound

Patent Assignee: IDEMITSU KOSAN CO LTD (IDEK )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 10046168	A	19980217	JP 96207390	A	19960806	199817 8

Priority Applications (No Type Date): JP 96207390 A 19960806

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 10046168	A		6	C10M-105/02	

Abstract (Basic): JP 10046168 A

A lubricating oil compsn. contains: (a) a coolant using CO2 as its major component; and (b) base oil consisting of a hydrocarbon contg. a up to 10% non-aromatic unsatd. portion, and having a dynamic viscosity at 100 deg. C of 5 cSt or more. Also claimed is that lubrication uses the lubricating oil compsn. in a compression refrigerating cycle having an oil separator and/or a hot gas line.

USE - The lubricating oil compsn. and the lubrication find their application in the compression refrigerating cycle having the oil separator and/or the hot gas line.

ADVANTAGE - The lubricating oil compsn. and the lubrication enable efficient lubrication. The result enhances abrasion resistance, stability, and refrigerating efficiency.

Dwg.0/4

Title Terms: LUBRICATE; OIL; COMPOSITION; REFRIGERATE; CONTAIN; CARBON; DI;  
OXIDE; HYDROCARBON; BASE; OIL; CONTAIN; SPECIFIED; AMOUNT; NON; AROMATIC;  
UNSATURATED; COMPOUND

Derwent Class: A97; G04; H08; J07; Q75; X27

International Patent Class (Main): C10M-105/02

International Patent Class (Additional): C09K-005/04; C10M-171/02;

C10N-030-02; C10N-030-06; C10N-040-30; F25B-001/00

File Segment: CPI; EPI; EngPI

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-46168

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月17日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 0 M 105/02			C 1 0 M 105/02	
171/02			171/02	
F 2 5 B 1/00	3 8 7		F 2 5 B 1/00	3 8 7 A
// C 0 9 K 5/04	Z A B		C 0 9 K 5/04	Z A B
C 1 0 N 30:02				

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-207390

(22) 出願日 平成8年(1996) 8月6日

(71) 出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72) 発明者 永尾 智

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(72) 発明者 半田 豊和

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大谷 保

(54) 【発明の名称】 冷凍機用潤滑油組成物及び該組成物を用いた潤滑方法

(57) 【要約】

【課題】 CO<sub>2</sub> を主成分とする冷媒を用いた圧縮式冷凍サイクルにおいて、効率よく潤滑を行うことで、この結果耐摩耗性及び安定性を向上させることができ、かつ冷凍効率を向上させることのできる冷凍機用潤滑油組成物及び潤滑方法を提供すること。

【解決手段】 (A) CO<sub>2</sub> を主成分とする冷媒、及び (B) 非芳香族不飽和分を10%以下含有し、かつ100℃における動粘度が5 c S t以上である炭化水素化合物からなる基油、を含有することを特徴とする冷凍機用潤滑油組成物、及び油分離器及び／又はホットガスラインを有する圧縮式冷凍サイクルにおいて、上記冷凍機用潤滑油組成物を用いることを特徴とする潤滑方法である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)  $\text{CO}_2$  を主成分とする冷媒、及び (B) 非芳香族不飽和分を10%以下含有し、かつ100℃における動粘度が5cSt以上である炭化水素化合物からなる基油、を含有することを特徴とする冷凍機用潤滑油組成物。

【請求項2】 (A)  $\text{CO}_2$  を主成分とする冷媒、及び (B) 非芳香族不飽和分を10%以下含有し、かつ100℃における動粘度が5cSt以上である炭化水素化合物からなる基油、を含有することを特徴とする、油分離器及び／又はホットガスラインを有する圧縮式冷凍サイクルに用いる冷凍機用潤滑油組成物。

【請求項3】 (B) 成分の炭化水素化合物が、高度精製鉱油、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン及びポリ- $\alpha$ -オレフィンから選ばれることを特徴とする請求項1又は2記載の冷凍機用潤滑油組成物。

【請求項4】 (B) 成分の炭化水素化合物の非芳香族不飽和分が5%以下であることを特徴とする請求項1又は2記載の冷凍機用潤滑油組成物。

【請求項5】 油分離器及び／又はホットガスラインを有する圧縮式冷凍サイクルにおいて、(A)  $\text{CO}_2$  を主成分とする冷媒、及び (B) 非芳香族不飽和分を10%以下含有しかつ100℃における動粘度が5cSt以上である炭化水素化合物からなる基油、を含有する冷凍機用潤滑油組成物を用いることを特徴とする潤滑方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は冷凍機用潤滑油組成物に関し、さらに詳しくは、 $\text{CO}_2$  を主成分とする冷媒を用いた冷凍機用潤滑油組成物及び該組成物を用いた潤滑方法、特に油分離器及び／又はホットガスラインを有する圧縮式冷凍サイクルにおける潤滑方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、冷凍機、例えば圧縮機、凝縮器、膨張弁及び蒸発器からなる圧縮式冷凍サイクルには、冷媒としてジクロロフルオロメタン ( $\text{R}-12$ ) やクロロフルオロメタン ( $\text{R}-22$ ) 等のフッ化炭化水素系のフロン化合物が用いられており、また、それと併用して多数の潤滑油が製造され使用されてきた。しかるに、従来冷媒として使用されてきたこのフロン化合物は、大気中に放出されたときに、オゾン層を破壊し、環境汚染問題を惹起する恐れがあると懸念されている。近時、その環境汚染対策の面から、その代替となりうる1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン ( $\text{R}-134\text{a}$ ) 等のフッ化炭化水素 (あるいは塩化フッ化炭化水素) の開発が進められ、既に、 $\text{R}-134\text{a}$  をはじめ、環境汚染の恐れが少なく、上記要求特性を満足しうる各種の所謂代替フロンが市場に出廻るようになって来ている。しかしながら、このようなフッ化炭化水素 (あるいは塩化フッ化炭化水素) においても、地球温暖化能が高いなどの問題

があり、近年このような問題のない自然系冷媒の使用等が考えられてきた。一方で、炭酸ガスは環境に対して無害であり、人に対する安全性という観点では優れたものであり、更に、①経済的な最適水準に近い圧力、②従来の冷媒に比べ、非常に小さい圧力比、③通常のオイルと機械の構造材料に対して優れた適合性、④いたる場所で簡単に入手可能、⑤回収不用、非常に安価である、などの利点を有しており、従来から冷凍機などの冷媒として通常使用されてきたものである。しかしながら、このような炭酸ガスを冷凍機の冷媒として用いた場合、冷凍機の潤滑油として、従来一般的に使用されている潤滑油で潤滑すると潤滑性に劣り、耐摩耗性が不十分となり、また安定性が不足して長期の安定使用ができなくなる等の結果となる。特に膨張弁としてキャピラリーチューブを使用する場合に上記の傾向が強い。更に、炭酸ガスを用いる系では、 $\text{R}-134\text{a}$  などを用いる系に比べ吐出圧が高く、この結果潤滑油の粘度が低下するという問題も生じていた。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような状況下でなし遂げられたものであり、 $\text{CO}_2$  を主成分とする冷媒を用いた圧縮式冷凍サイクルにおいて、効率よく潤滑を行うことができ、この結果耐摩耗性及び安定性を向上させることができ、かつ冷凍効率を向上させることのできる冷凍機用潤滑油組成物及び該組成物を用いた潤滑方法を提供することを目的とするものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記の好ましい性質を有する冷凍機用潤滑油組成物を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の性状を有する特定の種類の潤滑油を用いた潤滑油組成物及び潤滑方法の使用によりその目的を達成しうることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。すなわち、本発明は、

(1) (A)  $\text{CO}_2$  を主成分とする冷媒、及び (B) 非芳香族不飽和分を10%以下含有し、かつ100℃における動粘度が5cSt以上である炭化水素化合物からなる基油、を含有することを特徴とする冷凍機用潤滑油組成物、及び

(2) 油分離器及び／又はホットガスラインを有する圧縮式冷凍サイクルにおいて、(A)  $\text{CO}_2$  を主成分とする冷媒、及び (B) 非芳香族不飽和分を10%以下含有しかつ100℃における動粘度が5cSt以上である炭化水素化合物からなる基油、を含有する冷凍機用潤滑油組成物を用いることを特徴とする潤滑方法を提供するものである。

## 【0005】

【発明の実施の形態】 本発明の冷凍機用潤滑油組成物は、(A)  $\text{CO}_2$  を主成分とする冷媒、及び (B) 非芳香族不飽和分を10%以下含有し、かつ100℃におけ

る動粘度が5 c S t以上である炭化水素化合物からなる基油、を含有することを特徴とするものである。本発明において用いられる(A)成分のCO<sub>2</sub>を主成分とする冷媒としては、CO<sub>2</sub>をそのまま使用する場合のほか、これを炭化水素、R-134a等のフッ化炭化水素(あるいは塩化フッ化炭化水素)、エーテルなどの冷媒等と混合したものも使用することができる。また、(B)成分の基油としては、非芳香族不飽和分を10%以下含有し、かつ100℃における動粘度が5 c S t以上である炭化水素化合物が使用される。

【0006】本発明において使用される炭化水素化合物としては種々のものが使用可能であるが、好ましくは、高度精製鉱油、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン又はポリ-α-オレフィンを使用することができる。本発明において用いられる高度精製鉱油としては、非芳香族不飽和分(不飽和度)を10%以下含有するものが用いられる。この不飽和度が10%より多い場合はスラッジ発生の原因、キャピラリーの詰まりの原因となり好ましくない。このような点から本発明においては、上記不飽和度を好ましくは5%以下、更に好ましくは1%以下、特に好ましくは0.1%以下とする。このような高度精製鉱油の具体例としては、例えば、パラフィン系原油、中間系原油あるいはナフテン系原油を常圧蒸留するかあるいは常圧蒸留の残渣油を減圧蒸留して得られる留出油を常法に従って精製することによって得られる精製油、あるいは精製後更に深脱ロウ処理することによって得られる深脱ロウ油、更には水素化処理によって得られる水添処理油などを挙げることができる。この際の精製法は特に制限はなく様々な方法が使用される。

【0007】通常は(a)水素化処理、(b)脱ロウ処理(溶剤脱ロウまたは水添脱ロウ)、(c)溶剤抽出処理、(d)アルカリ蒸留または硫酸洗浄処理、(e)白土処理を単独で、あるいは適宜順序で組み合わせて行う。また、同一処理を複数段に分けて繰り返す行うことも有効である。例えば、①留出油を水素化処理するか、または水素化処理した後、アルカリ蒸留または硫酸洗浄処理を行う方法、②留出油を水素化処理した後、脱ロウ処理する方法、③留出油を溶剤抽出処理した後、水素化処理する方法、④留出油に二段あるいは三段の水素化処理を行う、又はその後アルカリ蒸留又は硫酸洗浄処理する方法、更には、⑤上述した①~④の如き処理の後、再度脱ロウ処理して深脱ロウ油とする方法などがある。上記の方法のうち、本発明において用いられる高度精製鉱油としては、深脱ロウ処理によって得られる鉱油が、低温流動性、低温時のワックス析出がない等の点から好適である。この深脱ロウ処理は、苛酷な条件下での溶剤脱ロウ処理法やゼオライト触媒を用いた接触脱ロウ処理法などによって行われる。

【0008】また、本発明において基油として用いられるポリ-α-オレフィンとしては、種々のものが使用可

能であるが、通常は炭素数8~18のα-オレフィンの重合体であって、100℃における動粘度が5 c S t以上のものである。そのうち、好ましいものとしては、1-ドデセン、1-デセンあるいは1-オクテンの重合体であって、100℃における動粘度が5 c S t以上のものを熱安定性、シール性、潤滑性などの点から挙げることができる。尚、本発明においては、ポリ-α-オレフィンとして、特にその水素化合物が熱安定性の点から好ましく用いられる。

10 【0009】更に、本発明において基油として用いられるアルキルベンゼンとしては、従来冷凍機油等に用いられるアルキルベンゼンがいずれも使用可能であるが、本発明においてはこれより粘度の高いものが好ましく用いられる。すなわち、100℃における動粘度が5 c S t以上、好ましくは10 c S t以上、更に好ましくは20 c S t以上のものが好ましく用いられ、動粘度が上記範囲より低いものは、耐焼付性が不充分であり、潤滑性が不足する。このような高粘度アルキルベンゼンとしては、様々なものがあるが、アルキル基の総炭素数(アルキル基が複数の場合は、それぞれのアルキル基の炭素数の総和)が20以上のアルキルベンゼン(モノアルキルベンゼン、ジアルキルベンゼン、トリアルキルベンゼンなど)、好ましくは総炭素数が20以上でしかもアルキル基を2個以上有するもの(ジアルキルベンゼンなど)が熱安定性の点から好適に使用される。なお、この高粘度アルキルベンゼンは、動粘度が上記範囲に入るものであれば、一種類を単独で、あるいは二種以上を混合したものでよい。

30 【0010】また、基油として用いられるアルキルナフタレンとしては、ナフテン環にアルキル基が2つまたは3つ結合したものが好ましく用いられる。特に、このようなアルキルナフタレンとしては、熱安定性の点から総炭素数が20以上であるものが更に好ましい。本発明においては、これらのアルキルナフタレンは単独で用いてもよいし、また混合して用いてもよい。本発明においては、上記基油のうち、価格、精製度によって不飽和度をコントロールできる等の点から、高度精製鉱油を好ましく使用することができる。

40 【0011】上記(B)成分の基油としては、非芳香族不飽和分量、すなわち不飽和度が低いものが好ましく用いられ、具体的にはその値が10%以下である。この値が10%より大きい場合は、スラッジ発生の原因、キャピラリーの詰まりの原因となり好ましくない。この点から、本発明においては不飽和度は5%以下、更には1%以下、特に0.1%以下であることが好ましい。本発明においては、上記不飽和度は下記の式で算出される値で表すことができ、算出に用いる各値はNMR法により測定することができる。

不飽和度(%) = [(分子内の芳香族基を除く不飽和結合数) / (分子内の全炭素数 - 炭素結合数)] × 100

【0012】また、本発明においては上記(B)成分の基油は、100℃におけるその動粘度が5cSt以上である。この粘度が5cStより小さい場合はシール性の低下、潤滑性能の低下が生じ好ましくない。このような観点から、この粘度範囲は10cSt以上、更には20～500cStであることが好ましい。本発明においては、上記(A)成分のCO<sub>2</sub>冷媒と(B)成分の基油の使用量については、(A)成分/(B)成分の重量比で99/1～10/90の範囲にあることが好ましい。

(A)成分の量が上記範囲より少ない場合は冷凍能力の低下が見られ、また上記範囲より多い場合は潤滑性能が低下し好ましくない。このような観点から、上記(A)成分/(B)成分の重量比は、95/5～30/70の範囲にあることが更に好ましい。

【0013】本発明の冷凍機油組成物には、必要に応じ公知の各種添加剤、例えばトリクレジルホスフェート(TCP)などのリン酸エステルやトリスノニルフェニルホスファイトなどの垂リン酸エステルなどの極圧剤；フェノール系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、さらにはフェニルグリシジルエーテル、シクロヘキセンオキシド、エポキシ化大豆油などのエポキシ化合物などの安定剤；ベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾール誘導体などの銅不活性化剤；シリコン油やフッ化シリコン油などの消泡剤などを適宜配合することができる。更に、耐荷重添加剤、塩素補足剤、清浄分散剤、粘度指数向上剤、油性剤、防錆剤、腐食防止剤、流動点降下剤等を所望に応じて添加することができる。これらの添加剤は、通常本発明の組成物中に、0.5～10重量%の量で含有される。

【0014】本発明の潤滑油組成物は、種々の冷凍機に使用可能であるが、特に、圧縮式冷凍サイクルに好ましく適用できる。とりわけ、本発明の潤滑油組成物は、例えば添付図1～3の各々で示されるような油分離器及び/又はホットガスラインを有する圧縮式冷凍サイクルに適用する場合にその効果を有効に奏する。通常、圧縮式冷凍サイクルは、圧縮機-凝縮器-膨張弁-蒸発器からなる。また、冷凍機用の潤滑油は、一般に、冷凍機に使用される冷媒と相溶性が良好なものが使用される。しかし、上記の冷凍サイクルで炭酸ガスを主成分とする冷媒を用いたときに、冷凍機を一般に使用されている潤滑油で潤滑すると、耐摩耗性が不十分であったり、安定性が不足して長期安定使用ができなかった。特に、電気冷蔵庫や小型エアコンディショナーなどの冷凍サイクルのように、膨張弁としてキャピラリーチューブを使用する場

合にこの傾向が著しい。

【0015】本発明の潤滑方法は、かかる問題を解消するために通常の常識とは全く反対の発想に基づいて完成されたものである。つまり、冷凍サイクルに使用する潤滑油は、冷凍サイクルに使用する冷媒との相溶性は必ずしも要しないという発想に基づいて完成されたものである。それに伴って、冷凍サイクルに一定の条件を加えてなるものである。すなわち、本発明の潤滑方法は、油分離器及び/又はホットガスラインを有する圧縮式冷凍サイクルを炭酸ガスを主成分とする冷媒を使用して運転する場合に、潤滑油として非芳香族不飽和分を10%以下含有し、かつ100℃における動粘度が5cSt以上である炭化水素化合物からなる基油を用いることを特徴とするものである。このような特徴を有する潤滑油として本発明において使用することができるものとして、上記高度精製鉱油、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン又はポリ- $\alpha$ -オレフィンが好ましく挙げられる。

【0016】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。なお、潤滑油組成物の性状及び性能を、次に示すように圧縮式冷凍サイクルを用いた実機テストにより評価した。その結果を第2表に示す。なお、膨張弁はキャピラリーチューブ式のものを用いた。

圧縮式冷凍サイクルの方式

A：油分離機を有する「圧縮機-凝縮器-膨張弁-蒸発器」の圧縮式冷凍サイクル(図2参照)

【0017】実機テストは、出力100WのAの冷凍機について、冷媒として炭酸ガスを、炭酸ガス70重量%、潤滑油30重量%の割合で下記条件で1年間に亘って冷凍試験を実施した。

運転状況

吸入温度 : 0℃

吐出温度 : 100℃

凝縮器出口温度 : 10℃

評価法

運転状態に異常が生じた時点で停止し、その原因追求のため各部を観察した。

【0018】実施例1～6及び比較例1、2

第1表に示す性状の基油を用いて、その各々について上記の方法で実機テストを行い評価を行った。結果を第2表に示す。

【0019】

【表1】

第 1 表

基油		動粘度(cSt) (100℃)	不飽和度 (%)
MO1-1	鉱油 *1	22	0.1>
MO1-2	鉱油 *2	10	0.1>
MO1-3	鉱油 *3	3	0.1
MO2	鉱油 *4	25	13
MO3	鉱油 *5	25	7
AB	アルキルベンゼン	15	0.1>
AN	アルキルナフタレン	21	0.1>
PAO	ポリアルフィオレフィン *6	20	0.1

\*1 MO1-1: パラフィン系鉱油を深脱ロウ、水添した基油

\*2 MO1-2: パラフィン系鉱油を深脱ロウ、水添した基油

\*3 MO1-3: パラフィン系鉱油を深脱ロウ、水添した基油

\*4 MO2: ナフテン系鉱油を溶剤精製した基

油

\*5 MO3: パラフィン系鉱油を溶剤精製した基油

\*6 ポリ- $\alpha$ -オレフィン: 1-デセンの重合物  
[0020]

20 【表2】

第 2 表

	冷凍サイクル	潤滑油	状態
実施例 1	A	M01-1	異常なし
実施例 2	A	M01-2	異常なし
実施例 3	A	M03	スラッジ少量発生
実施例 4	A	AB	異常なし
実施例 5	A	AN	異常なし
実施例 6	A	PAO	異常なし
比較例 1	A	M01-3	焼付発生
比較例 2	A	M02	キャピラリーチューブ閉塞、6 か月で停止

【0021】

【発明の効果】本発明によれば、CO<sub>2</sub>を主成分とする冷媒を用いた圧縮式冷凍サイクルにおいて、効率よく潤滑を行うことができ、この結果耐摩耗性及び安定性を向上させることができ、かつ冷凍効率を向上させることのできる冷凍機用潤滑油組成物及び該組成物を用いた潤滑方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】油分離機及びホットガスラインを有する「圧縮機-凝縮器-膨張弁-蒸発器」の圧縮式冷凍サイクルの一例を示す流れ図である。

【図2】油分離機を有する「圧縮機-凝縮器-膨張弁-蒸発器」の圧縮式冷凍サイクルの一例を示す流れ図である。

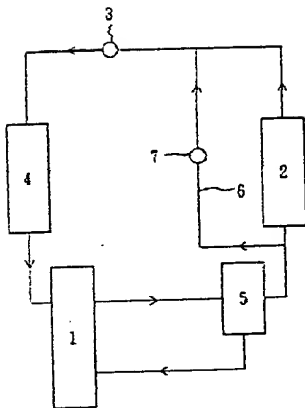
【図3】ホットガスラインを有する「圧縮機-凝縮器-膨張弁-蒸発器」の圧縮式冷凍サイクルの一例を示す流れ図である。

【図4】「圧縮機-凝縮器-膨張弁-蒸発器」の圧縮式冷凍サイクルの流れ図である。

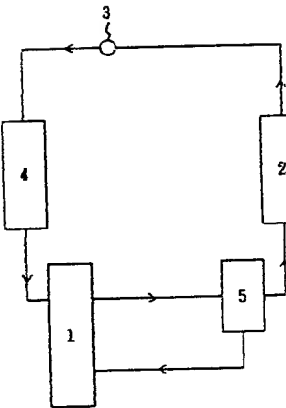
【符号の説明】

- 1: 圧縮機
- 2: 凝縮器
- 3: 膨張弁
- 4: 蒸発器
- 5: 油分離器
- 6: ホットガスライン
- 7: ホットガスライン用弁

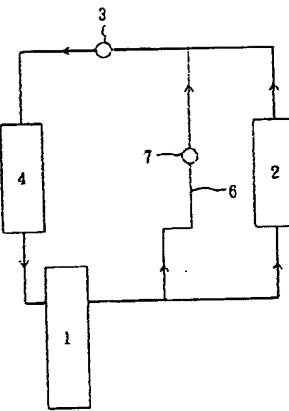
【図 1】



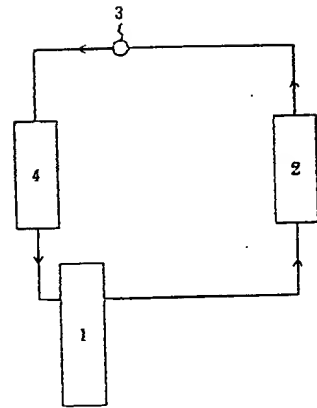
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 4

C 1 0 N 30:06

40:30

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所